

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

File

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-55557

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和64年(1989)3月2日

G 03 C 7/26
1/06
7/32

A-6906-2H
Z-7915-2H
Z-7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全29頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭62-212260

⑰ 出 願 昭62(1987)8月26日

⑱ 発 明 者 水 川 裕 樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
⑲ 発 明 者 瀬 戸 信 夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
⑳ 発 明 者 川 岸 俊 雄 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
㉑ 発 明 者 森 垣 政 和 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
㉒ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

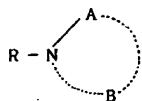
明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光
材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に親油性カブラーを含有する親油性微
粒子を分散したハロゲン化銀乳剤層を少なくとも
一層有するハロゲン化銀カラー感光材料において、
前記親油性微粒子中に下記一般式(1)で表わさ
れる親油性退色防止剤の少なくとも一種を含有す
ることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光
材料。

一般式(1)



式中、Rは脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、
アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル
基、カルバモイル基または水素原子を表わす。A

R
|
は-N=または-N-を表わす。ここでR'は水

素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシ
ル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基ま
たはカルバモイル基を表わし、R'とRまたは
R'とB部分とが互いに結合して5~7員環を形
成してもよい。Bは-A-N-と連結して5~7
員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料、特
にカラー写真感光材料を現像処理して最終的に得
られる色素画像の退色、変色防止に関するもので
ある。

(従来の技術)

一般にハロゲン化銀カラー写真感光材料を写真
処理して得られる色像は芳香族第1級アミン現像
主剤の酸化物とカブラーの反応によって形成され
たアゾメチン色素またはインドアニリン色素から
成る。このようにして得られたカラー写真画像は
光や湿熱に対して必ずしも安定なものではなく、
長期間光にさらしたり、高温高湿下に保存したり

すると色素画像の退色や変色をひき起こし、画質の劣化をきたす。

このような画像の退色は記録材料にとって重大な欠点である。これらの欠点を除去する方法として、退色性の小さいカブラーを選択して用いたり、光による退色を防止する退色防止剤を用いたり、紫外線による画像劣化を防ぐために紫外線吸収剤を用いる工夫が提案されている。

なかでも退色防止剤による画像劣化防止効果は大きく、例えばヒドロキノン類、ヒンダードフェノール類、カテコール類、没食子酸エステル類、アミノフェノール類、ヒンダードアミン類、クロマノール類、ヒドロキシクラマン類、インダン類、およびこれらの各化合物のフェノール性水酸基をシリル化、アシル化、アルキル化したエーテルもしくはエステル類、さらに金属錯体が知られている（これらの化合物については米国特許第3,935,016号、同第3,982,944号、同第4,254,216号、英国特許第2,066,975号、米国特許第3,700,455号、同

第4,360,589号、同第3,457,079号、特公昭56-21144号、米国特許第3,336,135号、同第4,268,593号、同第4,050,938号、同第4,241,155号、3,432,300号、同第3,574,627号、同第3,573,050号、同第4,155,765号、同第4,264,720号、同第3,764,337号、同第4,174,220号等に記載されている。

これらの化合物は、色素像の退色や変色の防止剤としての効果は認められるものの、高度の画質を求めるようになっている顧客の要求に応えるには不十分であり、かつ色相を変化させたり、カブリを発生させたり、発色不良を生じたり、分散不良を生じたり、或いは乳剤塗布後、微結晶を生じたりするためにカラー写真用として総合的に優れた効果を発揮するまでに至っていない。

一方、マゼンタカブラーのうちピラゾロアゾール型カブラーから誘導される色素の光堅牢化に対し、ピロリジン、ピベリジン、ピベラジン、モル

ホリン等の環状アミン類を使うことが特開昭61-72246号、同61-73152号、同62-67534号等で提案されている。これらの化合物はマゼンタ色画像の光堅牢化に未だ十分とはいえず、さらに堅牢化する技術が必要とされていた。

（発明が解決しようとする問題点）

本発明の目的はカラー画像が長期間光や湿熱にさらされても変色せず、白地の黄色汚染が著しく抑えられた高度の保存性を有するカラー写真感光材料を提供することにある。

本発明の別の目的は、色相の変化やカブリ、発色不良およびその他の写真特性に変化を生じさせないで、色像の退色や変色の防止に十分な効果をもつような写真用退色防止剤を提供することにある。

（問題点を解決するための手段）

本発明者等は種々検討した結果、ある特定のアミン系化合物に特異的な堅牢性改良効果を認め、さらにこれらのアミン系化合物の構造と堅牢性改

良効果との対比から、下記一般式(1)の化合物構造に到達した。すなわち、支持体上に親油性カブラーを含有する親油性微粒子を分散したハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー感光材料において、前記親油性微粒子中に下記一般式(1)で表わされる親油性退色防止剤の少なくとも一種を含有させることにより、本発明の目的を達成することができる。

一般式(1)



式中、Rは脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基または水素原子を表わす。A

は-N-または-N-を表わす。ここでR'は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基またはカルバモイル基を表わし、R'とRまたは

R' とB部分とが互いに結合して5～7員環を形成してもよい。Bは-N-A-と連結して5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。

ここでいう脂肪族基とは直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基(例えばメチル、イソブチル、sec-アミル、オクチル、シクロヘキシル、ドデシル、tert-オクチル、ヘキサデシル、オクタデシル)、アルケニル基(例えばビニル、アリル、オレイル、シクロヘキセニル)、またはアルキニル基(例えばエチニル、2-プロピニル、2-ペンテノ-4-イニル)を表わし、さらに置換基で置換されていてもよい。芳香族基とは炭素環系芳香族基(例えばフェニル、ナフチル)およびヘテロ環系芳香族基(例えばフリル、チエニル、ピラゾリル、ピリジル、インドリル)のいずれであってもよく、単環系であっても縮環系(例えばベンゾフリル、フェナントリジニル)でもよい。さらにこれらの芳香環は置換基を有してもよい。一方、ヘテロ環基とは酸素原子、窒素原子、イオウ原子の中から少なくとも一つの原子を環の構成

原子として含む3員～10員の環状構造の基であり、ヘテロ環自体が芳香環でない不飽和環であっても飽和環であってもよく、さらに置換基で置換されていてもよい(例えばクマニル、ピロリジル、ピロリニル、モルホリニル)。

RおよびR'で表わされる基の具体例をさらに詳細に説明すると、炭素数1～30のアシル基(例えばアセチル、ベンゾイル)、炭素数1～30のスルホニル基(例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、炭素数1～30のアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、シクロヘキシルカルボニル、オクチルオキシカルボニル)、炭素数1～40のカルバモイル基(例えばN-オクチルカルバモイル、N,N-ビス(2-エチルヘキシル)カルバモイル、N-フェニル-N-ドデシルカルバモイル)または水素原子を表わす。RおよびR'はポリマー又はオリゴマーを形成してもよいが、好ましくは単量体の場合である。

RおよびR'が脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環

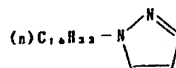
基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基である場合が好ましく、さらに好ましくは脂肪族基、芳香族基およびヘテ

ロ環基である。Aは-N-および-N-を表わす。このうち、本発明の効果の点で-N-が好ましい。Bは-A-N-と連結して5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。このうち、Bが炭素原子、水素原子、酸素原子から構成される原子群が好ましく、より好ましくは炭素原子、水素原子から構成される原子群である。-A-N-と連結してピラゾール環を形成するものはさらに好ましい。R'とRまたはR'とB部分とが互いに結合して5～7員環を形成してもよい。この時、結合することによって新たに生ずる環中に-N-A-以外のヘテロ原子が入らないものが好ましい。R、R'またはB環上に置換する置換基の炭素数の総和は置換基の種類にもよるが本発明の効果の点で8以上が好ましい。これより小さいと現像処理時に処理液中へ流れだし、本発明の効果が

劣ることがある。

以下に一般式(1)で表わされる化合物の代表例を列挙する。

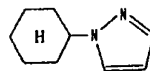
I-1



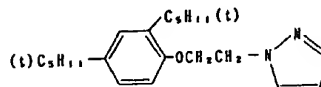
I-2



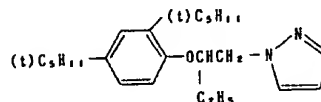
I-3



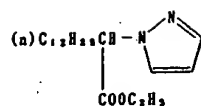
I-4



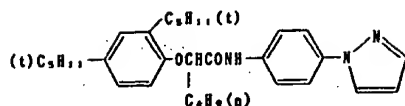
I-5



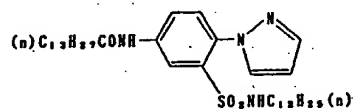
I - 6



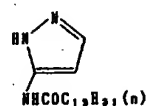
I - 7



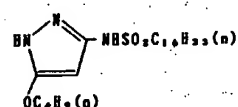
I - 8



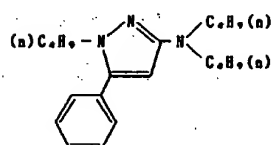
I - 9



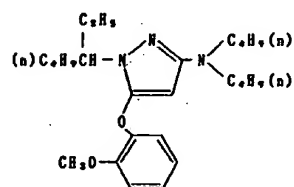
I - 10



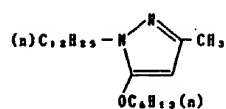
I - 16



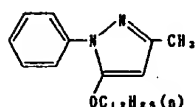
I - 17



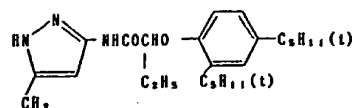
I - 18



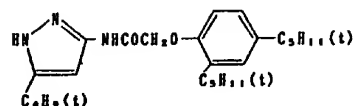
I - 19



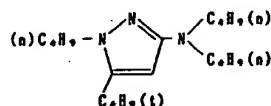
I - 11



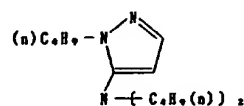
I - 12



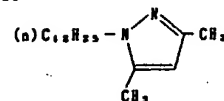
I - 13



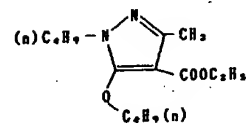
I - 14



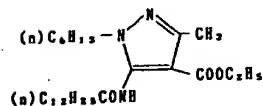
I - 15



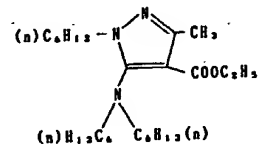
I - 20



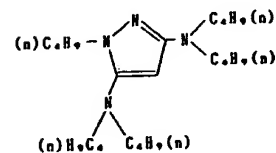
I - 21



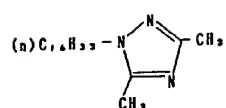
I - 22



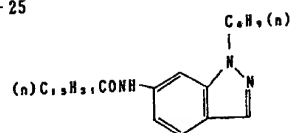
I - 23



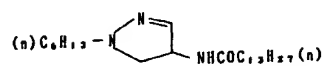
I - 24



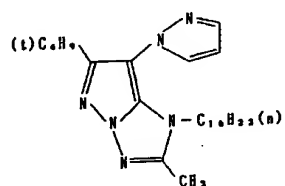
I - 25



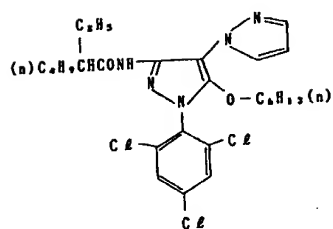
I - 26



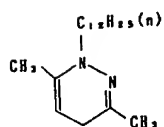
I - 27



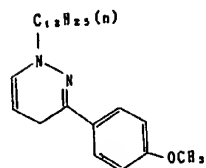
I - 31



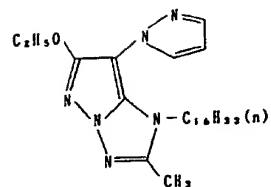
I - 32



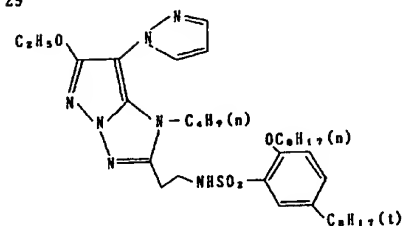
I - 33



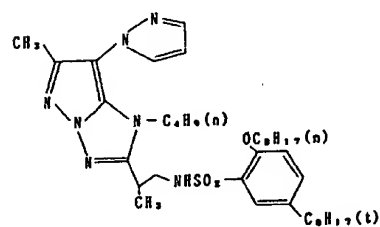
I - 28



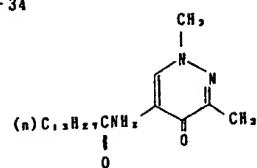
I - 29



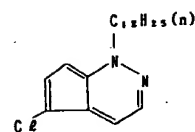
I - 30



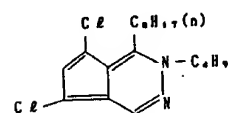
I - 34



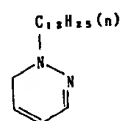
I - 35



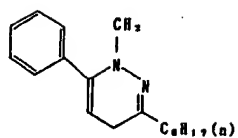
I - 36



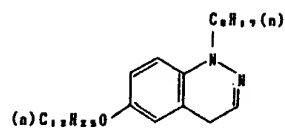
I - 37



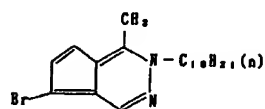
I - 38



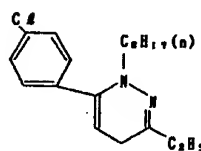
I - 39



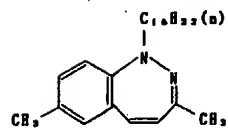
I - 40



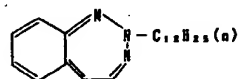
I - 41



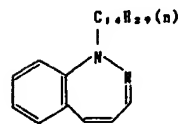
I - 46



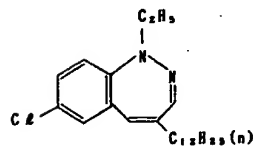
I - 47



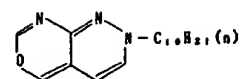
I - 48



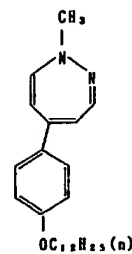
I - 49



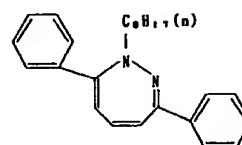
I - 42



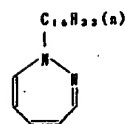
I - 43



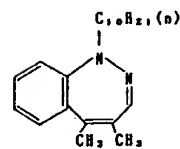
I - 44



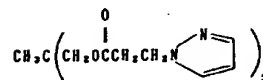
I - 45



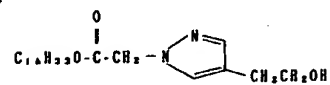
I - 50



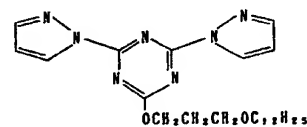
I - 51



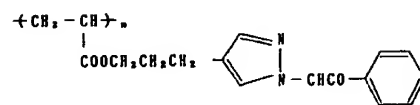
I - 52



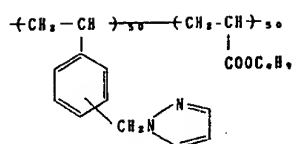
I - 53



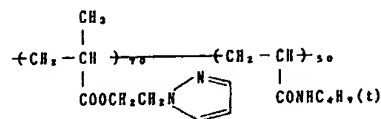
I - 54



I-55



I-56



これらの本発明の化合物はA. ヴァイスバーガー編「ザ・ケミストリー・オブ・ヘテロサイクリック・カンパウンズ」(A. Weissberger編 "THE CHEMISTRY OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS" John Wiley & Sons, Inc)のモノグラフシリーズに記載されている方法に準じて合成することができる。以下に本発明の化合物の合成例を示す。

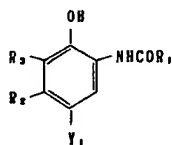
例示化合物I-1の合成

ピラゾール40.8gをDMF 200mlに溶解し、ヘキサデシルブロマイド91.5gを室温で加えた。

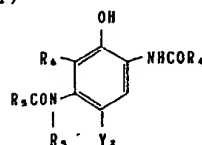
組合せて用いるカブラーが単独であっても、2種類以上の混合であってもよい。

以下に本発明で使用するのに好ましいカブラーの一般式を示す。

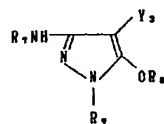
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



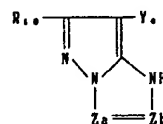
これを85~90℃に加熱攪拌し16時間反応を行った。その後に酢酸エチル750mlと水500mlを加え、抽出を行った。酢酸エチル層を水洗した後、無水硫酸で乾燥して酢酸エチルを留去した。残留物を減圧下(0.08mmHg)蒸留を行い、沸点148~152℃/0.08mmHgの留分を集め、54.3g(62.0%)の1-ヘキサデシル-ピラゾールを得た。

本発明に用いる一般式(I)の化合物は併用するカブラーの種類により異なるが、通常同一添加層のカブラーに対して1~400モル%、好ましくは10~200モル%の範囲で使用するのが適当である。

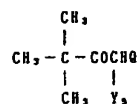
本発明の化合物はイエローカブラー、マゼンタカブラー、またはシアンカブラーと組合せて用いることができる。なかでもマゼンタカブラーと組合せて用いると本発明の効果の点で特に好ましい。

これら組合せて用いるカブラーは銀イオンに対し4当量であっても2当量であってもよく、また、ポリマー、オリゴマー状であってもよい。さらに

一般式(V)



一般式(VI)



(式中、R₁、R₂およびR₃は、それぞれ脂肪族基、芳香族基、複素環基、芳香族アミノ基又は複素環アミノ基を表わし、R₄は脂肪族基を表わし、R₅およびR₆はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、脂肪族オキシ基、又はアシルアミノ基を表わし、R₇は水素原子又はR₅と同様であり、R₇およびR₈は、置換もしくは無置換のフェニル基を表わし、

R₉は水素原子、脂肪族もしくは芳香族のアシル基、脂肪族もしくは芳香族スルホニル基を表わし、

R₁₀は水素原子又は置換基を表わし、
Qは置換もしくは無置換のN-フェニルカルバ
モイル基を表わし、

Z_aおよびZ_bは、メチン、置換メチン、又は
-N-を表わし、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄および
Y₅は、水素原子、又は現像主薬の酸化物とのカ
ップリング反応時に離脱可能な基(以下、離脱基
と略す)を表わす。

一般式(II)および一般式(III)においてR₁
とR₂およびR₃とR₄とがそれぞれ5、6又は
7員環を形成していてもよい。

さらにR₁、R₂、R₃又はY₁；R₄、R₅、
R₆又はY₂；R₇、R₈、R₉又はY₃；R₁₀、
Z_a、Z_b又はY₄；Q又はY₅で2量体以上の
多量体を形成していてもよい。

ここで述べた脂肪族基とは直鎖状、分岐鎖状も
しくは環状の、アルキル、アルケニル又はアルキ
ニル基を表わす。

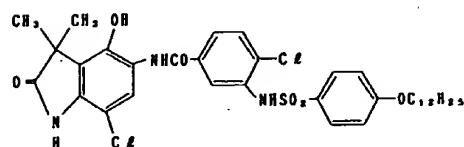
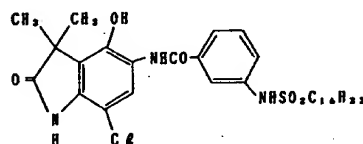
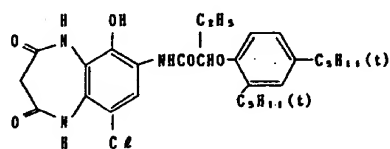
一般式(II)で表わされるフェノール系シアン
カブラーとしては、米国特許2,369,929

号、同4,518,687号、同4,511,6
47号や同3,772,002号などに記載の、
フェノール核の2位にアシルアミノ基をもち、か
つ5位にアルキル基をもつもの(ポリマーカブラ
ーも含む)があり、その代表的具体例としては、
カナダ特許625,822号に記載の実施例2の
カブラー、米国特許3,772,002号に記載
の化合物(I)、同4,564,590号に記載の化
合物(I-4)や(I-5)、特開昭61-39
045号に記載の化合物(I)、(II)、(III)や(24)、同6
2-70846号に記載の化合物(C-2)を挙
げる事ができる。

一般式(III)で表わされるフェノール系シアン
カブラーとしては、また米国特許2,772,1
62号、同2,895,826号、同4,334,
011号、同4,500,635号や特開昭59
-164555号に記載の2,5-ジアシルアミ
ノフェノール系カブラーがあり、その代表的具体
例としては、米国特許2,895,826号に記
載の化合物(V)、同4,557,999号に記

載の化合物(III)、同4,565,777号に記載の
化合物(IV)や(IV)、同4,124,396号に記載の
化合物(IV)、同4,613,564号に記載の化
合物(I-19)等を挙げる事ができる。

一般式(III)で表わされるフェノール系シアン
カブラーとしては、また米国特許4,327,1
73号、同4,564,586号、同4,430,
423号、特開昭61-390441号や特開昭
61-100222号に記載の、含窒素複素環が
フェノール核に縮合したものがあり、その代表的
具体例としては、米国特許4,327,173号
に記載のカブラー(I)や(II)、同4,564,586
号に記載の化合物(III)と(IV)、同4,430,423
号に記載の化合物(I)や(II)、及び下記の化合物を挙
げる事ができる。



一般式(II)や(III)で表わされるフェノール
系シアンカブラーとしては、その他米国特許4,
333,999号、同4,451,559号、同
4,444,872号、同4,427,767号、
同4,579,813号、欧州特許(Ep)06
7,689B1号などに記載のウレイド系カブラ
ーがあり、その代表的具体例としては、米国特許
4,333,999号に記載のカブラー(III)、同4,
451,559号に記載のカブラー(II)、同4,4
44,872号に記載のカブラー(IV)、同4,42

7. 767号に記載のカブラー(3)、同4. 609. 619号に記載のカブラー(6)や(24)、同4. 579. 813号に記載のカブラー(11)や(10)、欧州特許(Ep)067. 689B1号に記載のカブラー(45)や(50)、特開昭61-42658号に記載のカブラー(3)等を挙げる事ができる。

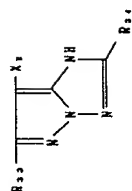
一般式(IV)で表わされる5-ピラゾロン系カブラーは3-位がアリールアミノ基もしくはアシルアミノ基で置換されたカブラーが、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましく、その代表例は、米国特許第2, 311, 082号、同第2, 343, 703号、同第2, 600, 788号、同第2, 908, 573号、同第3, 062, 653号、同第3, 152, 896号および同第3, 936, 015号などに記載されている。二当量の5-ピラゾロン系カブラーの離脱基として、米国特許第4, 310, 619号に記載された窒素原子離脱基または米国特許第4, 351, 897号に記載されたアリールチオ基が好ましい。また欧州特許第73, 636号に記載のバラスト基を有

する5-ピラゾロン系カブラーは高い発色濃度が得られる。

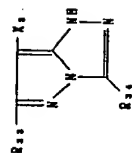
一般式(V)で表わされるピラゾロアリール系カブラーの中でも発色色素のイエロー副吸収の少なさおよび光堅牢性の点で米国特許第4500630号に記載のイミダゾ(1, 2-b)ピラゾール類は好ましく、米国特許第4540654号に記載のピラゾロ(1, 5-b)(1, 2, 4)トリアゾールは特に好ましい。

その他、特開昭61-65245号に記載されたような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾールの2, 3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカブラー、特開昭61-65246号に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカブラー、特開昭61-147254号に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基をもつピラゾロアゾールカブラーや欧州特許(公開)第226, 849号に記載されたような6位にアルコキシ基をもつピラゾロトリアゾールカブラーの使用が好ましい。

これらのカブラーの具体例を以下に列挙する。



化合物	R ₃₂	R ₃₁	X ₁
M-1	CH ₃ -		CH ₃
M-2	同上		同上
M-3	同上		
M-4	CH ₃ -NHCHN- O		
M-5	CH ₃ -		CH ₃



同表続き

化合物	R ₁	R ₂	X
M-6	CH ₃ -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CCH}_2\text{NHSO}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃
M-7			
M-8	CH ₃ CH ₂ O-	同上	同上
M-9	同上		同上
M-10			CH ₃

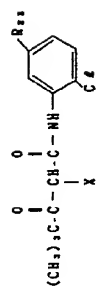
化合物	R ₁	R ₂	X
M-11	CH ₃ -		CH ₃
M-12	同上		同上
M-13			同上
M-14			同上
M-15			CH ₃

一般式(VI)で表わされるビバロイルアセトアニリド型イエローカブラーの具体例としては、米国特許4,622,287号明細書の第37欄～54欄に記載の化合物例(Y-1)～(Y-39)を挙げる事ができ、なかでも(Y-1)、(Y-4)、(Y-6)、(Y-7)、(Y-15)、(Y-21)、(Y-22)、(Y-23)、(Y-26)、(Y-35)、(Y-36)、(Y-37)、(Y-38)、(Y-39)などが好ましい。

また、米国特許4,623,616号明細書の第19欄～24欄の化合物例(Y-1)～(Y-33)を挙げる事ができ、なかでも(Y-2)、(Y-7)、(Y-8)、(Y-12)、(Y-20)、(Y-21)、(Y-23)、(Y-29)などが好ましい。

その他、好ましいものとしては、米国特許3,408,194号明細書の第6欄に記載の典型的具体例(34)、同3,933,501号明細書の第8欄に記載の化合物例44や49、同4,046,5

75号明細書の第7～8欄に記載の化合物例(9)、同4,133,958号明細書の第5～6欄に記載の化合物例(1)、同4,401,752号明細書の第5欄に記載の化合物例1、及び下記の化合物a)～g)を挙げる事ができる。



化合物	R ₁₁	X
a	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COOCHCOOC}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$	
b	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{COOCHCOOC}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$	同上
c	$\begin{array}{c} -\text{HCO}(\text{CH}_2)_2\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11-t} \end{array}$	
d	同上	
e	同上	
f	$-\text{HCO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	
g	$-\text{HCO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	

(II) から (VI) までの一般式で表わされるカブラーのその他の例示化合物もしくは合成法を記載した文献を挙げる。

一般式 (II) および一般式 (III) で表わされるシアノカブラーは公知の方法で合成できる。例えば一般式 (II) で表わされるシアノカブラーは米国特許第 2, 423, 730 号、同第 3, 772, 002 号などに記載の方法で合成される。一般式 (III) で表わされるシアノカブラーは米国特許第 2, 895, 826 号、同第 4, 333, 999 号、同第 4, 327, 173 号などに記載の方法で合成される。

一般式 (IV) で表わされるマゼンタカブラーは、特開昭 49-74027 号、同 49-74028 号、特公昭 48-27930 号、同 53-33846 号および米国特許 3, 519, 429 号などに記載の方法で合成される。一般式 (V) で表わされるマゼンタカブラーは、それぞれ特開昭 59-162548 号、米国特許第 3, 725, 067 号、特開昭 59-171, 956 号および特開

昭 60-33, 552 号などに記載の方法で合成される。

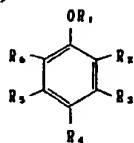
一般式 (VI) で表わされるイエローカブラーは特開昭 54-48541 号、特公昭 58-10739 号、米国特許 4, 326, 024 号およびリサーチ・ディスクロージャー (R. D.) 18053 号などに記載された方法で合成することができる。

これらのカブラーは、一般に乳剤層中の銀 1 モルあたり 2×10^{-2} モルないし 5×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-2} モルないし 5×10^{-1} モル添加される。

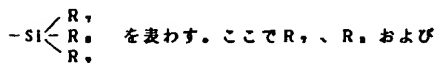
本発明の化合物は公知の退色防止剤と併用して用いてもよく、特に好ましい退色防止剤としては、

- (i) 一般式 (VII) で表わされる芳香族化合物、
 - (ii) 一般式 (VIII) で表わされるアミン化合物、
- または (iii) 銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、または白金を中心金属とし、かつ 2 座以上の配座を有する有機配位子とを少なくとも一つ有する金属錯体である。

一般式 (VII)



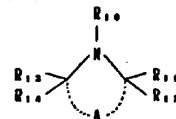
式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、または



R_1 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケノキシ基、またはアリールオキシ基を表わす。 R_2, R_3, R_4, R_5 および R_6 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子または $-\text{O}-R_1'$ を表わす。ここで R_1' は R_1 で表わした基を表わす。 R_1 と R_2 が互いに結合して

5 員環、6 員環またはスピロ環を形成してもよい。 R_2 と R_3 、または R_3 と R_4 が互いに結合して 5 員環、6 員環またはスピロ環を形成してもよい。

一般式 (VIII)



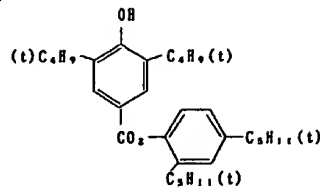
式中、 R_{10} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシラジカル基またはヒドロキシ基を表わす。 R_{11}, R_{12}, R_{13} および R_{14} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基を表わす。 A は 5 員、6 員もしくは 7 員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。

一般式 (VII)、一般式 (VIII) の各基のうち、アルキル、アリールまたはヘテロ環を部分的にでも含む基はさらに置換基で置換されてもよい。

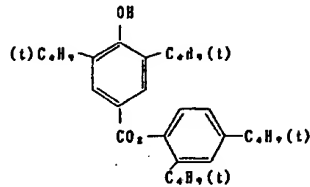
これらの具体的化合物の代表例としては、特開昭 60-233869 号明細書第 49 頁～63 頁

に記載された化合物 A-1 ~ 60 やその他下記の化合物を挙げる事ができる。

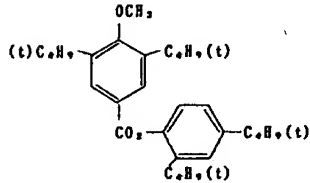
A-61



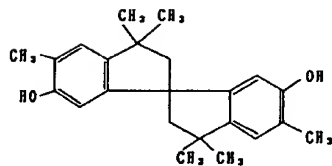
A-62



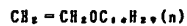
A-63



A-68



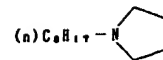
A-69



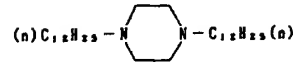
一般式 (VI)、(VII) で表わされる化合物は、カプラーに対して、10 ~ 400 モル%、好ましくは 30 ~ 300 モル% 添加される。一方、金属錯体はカプラーに対して 1 ~ 100 モル%、好ましくは 3 ~ 40 モル% 添加される。

本発明の一般式 (I) で表わされる化合物は高沸点溶媒 (好ましくは沸点 170℃ 以上) 単独、または低沸点溶媒との混合溶媒に溶解し、この溶液をゼラチン等の親水性コロイド水溶液に乳化分散して調製される。本発明の化合物は高沸点有機溶媒中に溶けるのが好ましい。この乳化分散物粒子の粒径に特に制限はないが、0.05 μ ~ 0.5 μ が

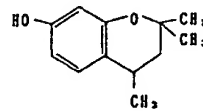
A-64



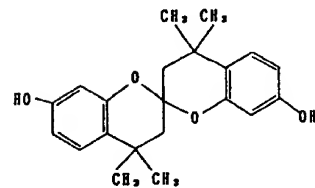
A-65



A-66



A-67

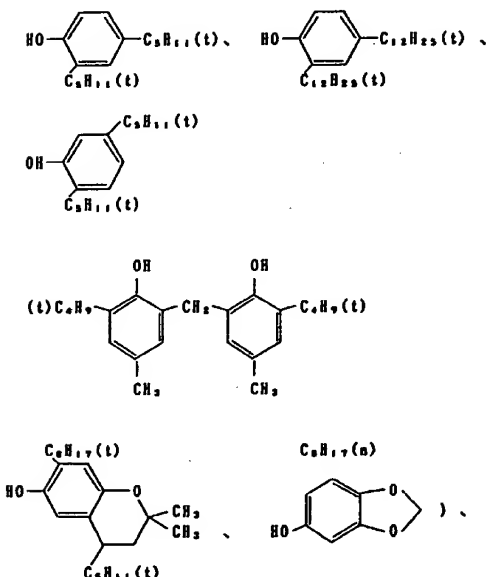


好ましく、特に 0.1 μ ~ 0.3 μ が好ましい。特に本発明の効果の点で本発明の化合物はカプラーと共乳化するのが好ましい。この場合オイル/カプラー比としては、重量比で 0.00 ~ 2.0 であるのが好ましい。

前記オイルの具体例としては、例えばフタル酸アルキルエステル (ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジメトキシエチルフタレートなど)、リン酸エステル (ジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、ジオクチルブチルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリノニルフォスフェート、モノフェニル-p-トープチルフェニルホスフェート)、クエン酸エステル (例えばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エステル (例えば安息香酸オクチル)、アルキルアミド (例えばジエチルラウリルアミド、ジブチルラウリルアミド)、脂肪酸エステル類 (例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアゼレート)、トリメチン酸エステ

ル類（例えばトリメチン酸トリブチル）、エポキシ環を含む化合物（例えば米国特許4,540,657号に記載の化合物）、フェノール類

（例えば



エーテル類（例えばフェノキシエタノール、ジエ

チレングリコールモノフェニルエーテル）を挙げることができる。また補充溶媒として用いられる低沸点溶媒としては、大気圧中で沸点約30℃ないし150℃の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、メタノール、エタノール、2級ブチルアルコール、シクロヘキサノール、フッ化アルコール、ミチルイソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテートアセトン、メチルアセトン、アセトニトリル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、シクロヘキサン等を挙げる事ができる。

また、高沸点有機溶媒のかわりに又は併用して水不溶性且つ有機溶媒可溶性ポリマー、或いはラテックスポリマーを使用できる。或いはカブラー、混色防止剤や紫外線吸収剤等、添加剤自身が油性溶媒を兼ねてもかまわない。

水不溶性且つ有機溶媒可溶性ポリマーとしては、主鎖或いは側鎖に酸基をもたない少なくとも一種

の繰返し単位から成る単独又は共重合体であり、前記の繰返し単位がその主鎖または側鎖に-CO結合（-CO-基、-COO-基、-CONR₂、（但しRは同一でも異っていてもよく、各々水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアリール基を表す）を有するものが好ましい。

ラテックスポリマーとしてはアクリル酸メタアクリル酸およびそのエステル（例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルメタアクリレート等）、アクリルアミド、メタアクリルアミド、ビニルエステル（例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートなど）、アクリロニトリル、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルアルキルエーテル（例えばビニルエチルエーテル）、マレイン酸エステル（例えばマレイン酸メチルエステル）、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルピリジン、2-および4-ビニルピリジンなどのモノマーの単独もしくは2種以上を用いて製造されたラテックスポリマーが用いられる。

本発明の化合物を単独あるいはカブラーと共に

溶解した溶液を水性保護コロイド溶液中に分散する際に用いる界面活性剤の例としては、サポニンをはじめ、アルキルスルフォコハク酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルフォン酸ナトリウム等が挙げられる。

本発明を用いて作られた感光材料において、親水性コロイド層に染料や紫外線吸収剤などが含有される場合に、それらは、カチオン性ポリマーなどによって媒染されてもよい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許3,533,794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許3,314,794号、同3,352,681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物

(例えば特開昭46-2784号に記載のもの)、ケイヒ酸エステル化合物(例えば米国特許3,705,805号、同3,707,375号に記載のもの)、ブタジエン化合物(例えば米国特許4,045,229号に記載のもの)、あるいは、ベンゾオキシドール化合物(例えば米国特許3,700,455号に記載のもの)を用いることができる。紫外線吸収性のカプラー(例えば α -ナフトール系のシアン色素形成カプラー)や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアン染料が有用である。

粒子サイズは狭くても広くてもいずれでもよいが、変動率15%以下、更には10%以下の単分散乳剤の使用が好ましい。

写真乳剤層中のハロゲン化銀粒子は、立方体、十四面体、八面体のような規則的な結晶体を有するものでも、また球状、板状などの変則的な結晶体をもつもの、あるいはこれらの結晶形の複合形でもよい。種々の結晶形の粒子の混合から成ってもよい。なかでも立方体や十四面体などの正常晶乳剤の使用が好ましい。

また粒子の直径がその厚みの5倍以上の平板のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上を占めるような乳剤を使用してもよい。

ハロゲン化銀粒子は内部と表面とが異なる相をもっている。また潜像が主として表面に形成されるような粒子でも、また粒子内部に主として形成されるような粒子であってもよい。後者の粒子は直接ポジ画像を形成するのに特に有用である。予め表面がかぶらされていない内部潜像型ハロゲン化銀粒子は八面体などの正常晶粒子が好ま

しい。本発明の感光材料の乳剤層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・ヴァイス著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン、(アカデミック・プレス、1964年発行)に記載がある。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層にはハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀及び塩化銀のいずれを用いてもよい。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(球状または球に近似の粒子の場合は粒子直径、立方体粒子の場合は稜長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表わす。)は特に問わないが2 μ 以下が好ましい。

しい。

ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、タリウム塩、鉛塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常は化学増感される。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類(特に1-フェニル-5-メルカプトテ

ラゾールなど)、メルカプトビリミジン類、メルカプトトリアジン類など;例えばオキサドリントンのようなチオケト化合物;アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類(特に4-ヒドロキシ置換(1, 3, 3a, 7)テトラアザインデン)、ペンタアザインデン類など;ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

本発明は、支持体上に少なくとも2つの異なる分光感度を有する多層多色写真材料にも適用できる。多層天然色写真材料は、通常支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層及び青感性乳剤層を各々少なくとも一つ有する。これらの層の順序は必要に応じて任意に選べる。赤感性乳剤層にシアン形成カプラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カプラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カプラーをそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異なる組合せをとることもできる。

不透明支持体には、紙の如く元来不透明なもののほか、透明フィルムに染料や酸化チタンの如き顔料等を加えたもの、或いは特公昭47-19068号に示されるような方法で表面処理したプラスチックフィルム、更にはカーボンブラック、染料等を加えて完全に遮光性とした紙又はプラスチックフィルム等も含まれる。支持体には下塗り層を設けるのが普通である。接着性を更に改良させるため支持体表面をコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等の予備処理をしてもよい。

本発明のカラー写真をつくるのに適用できるカラー感光材料は、通常のカラー感光材料、とくにプリント用カラー感光材料が好適であるが、さらに米国特許3,227,550号、同3,227,551号、同3,227,552号及び米国仮公告特許US、B351,673号等に記載のカラー写真方式とくにカラー拡散転写写真方式の感材を適用してもよい。

通常の(Conventional)写真法により色素画像を得るためには、露光後カラー写真現像処理が必

本発明に用いる支持体としては通常、写真感光材料に用いられているセルロースナイトレートフィルム、セルロースアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、その他これらの積層物、薄ガラスフィルム、ポリ塩化ビニル樹脂、紙、等がある。バライタ又は α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンブテンコポリマー等、炭素原子2~10の α -オレフィンのポリマーを塗布またはラミネートした紙、特公昭47-19068号に示されるような表面を粗面化することによって他の高分子物質との密着性を改良したプラスチックフィルム等の支持体も良好な結果を与える。また、紫外線硬化性の樹脂を使用する事もできる。

これらの支持体は、感光材料の目的に応じて透明なもの又は不透明なものを選択する。また染料又は顔料を添加して着色透明にすることもできる。

要である。カラー写真現像処理は、基本的には発色現像;漂白;定着工程を含んでいる。漂白と定着の二工程を一回の処理で済ませてよい。或は発色現像、第一定着、漂白定着のような組合せも可能である。現像処理工程には、必要に応じて前硬膜浴、中和浴、第一現像(黑白現像)、画像安定浴、水洗等の諸工程が組合わされる。

発色現像液は芳香族1級アミン系発色現像主薬を含むpHが8以上、好ましくは9~12のアルカリ水溶液である。

定着或いは漂白定着工程の後には、通常「水洗処理」が行われるが、水洗処理のかわりに実質的な水洗工程を設けず、いわゆる「安定化処理」だけを行なうなどの簡便な処理方法を用いることもできる。

芳香族第一級アミン系現像薬の好ましい例はp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。
D-1 N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン

- D-2 2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン
- D-3 2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラウリルアミノ)トルエン
- D-4 4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン
- D-5 2-メチル-4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン
- D-6 N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン
- D-7 N-(2-アミノ-5-ジエチルアミノフェニルエチル)メタンスルホンアミド
- D-8 N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン
- D-9 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン
- D-10 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-エトキシエチルアニリン

- D-11 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-ブトキシエチルアニリン

また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩であってもよい。上記化合物は、米国特許2,193,015号、同2,552,241号、同2,566,271号、同2,592,364号、同3,656,950号、同3,698,525号等に記載されている。該芳香族一級アミン現像主薬の使用量は現像溶液1ℓ当たり約0.1g〜約20g、更に好ましくは約0.5g〜約10gの濃度である。

本発明で使用するカラー現像液中には、周知のようにヒドロキシルアミン類を含むことができる。

本発明におけるカラー現像液の処理温度は、30℃〜50℃が好ましく、更に好ましくは33℃〜42℃である。補充量は感光材料1㎡当り30ml〜2000ml好ましくは30ml〜1500mlである。廃液量低減の観点で、これらの補充量

は少ない方が好ましい。

また、発色現像液にベンジルアルコールを含有させる場合は2.0ml/ℓ以下が好ましく、0.5ml/ℓ以下がより好ましい。望ましいのはベンジルアルコール無添加の場合である。発色現像時間は2分30秒以内が好ましく、10秒以上2分30秒以内がさらに好ましい。最も好ましいのは45秒以上2分以内の場合である。

実施例1

マゼンタカプラー(M-0) 4.6gにトリクレジルホスフェート4.6ml、酢酸エチル15mlを加えて溶解し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1g、ゼラチン10gを含むゼラチン水溶液100mlに添加して機械的に微細な乳化分散物を調製した。

この乳化分散物の全量を塩臭化銀乳剤100g(Br50モル%, Ag6.5gを含有)に添加し、硬膜剤として2%の2,4-ジヒドロキシ-6-クロロ-S-トリアジンナトリウム塩10mlを塗布直前に添加し、両面がポリエチレンでラミネー

トされた紙支持体上に塗布量が380mg/㎡になるように塗布した。この塗布層の上層に保護層としてゼラチン層を設けて試料を作成した。これを試料Aとする。

同様の方法で上記乳化分散物を作る際に、第1表に示す組合せの試料をそれぞれ作成した。

これらの試料をウェッジ露光し、次に示す処理液で処理した。

現像液

ベンジルアルコール	15ml
ジエチレントリアミン5酢酸	5g
KBr	0.4g
Na ₂ SO ₃	5g
Na ₂ CO ₃	30g
ヒドロキシアミン硫酸塩	2g
4-アミノ-3-メチル-N-β-(メタンスルホンアミド)エチルアニリン・3/2H ₂ SO ₄ ・H ₂ O	4.5g
水で1000mlにする	

pH 10.1

漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム (70

wt%) 150 ml

Na₂SO₃ 5 g

Na(Pe(EDTA)) 40 g

EDTA 4 g

水で1000 mlにする

pH 6.8

処理工程

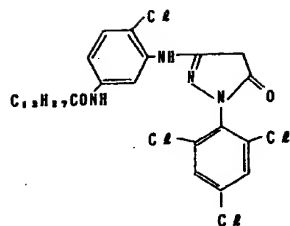
	温度	時間
現像液	33℃	3分30秒
漂白定着液	33℃	1分30秒
水洗	28~35℃	3分

このようにして色素像を形成した各試料の写真特性を測定した後、各試料に400nmより短波長の光をカットする富士フィルム紫外線吸収フィルターを前面に付し、紫外光退色試験器(1.5万ルクス)で3カ月間退色し、光堅牢性をテストした。その結果を第1表に示す。

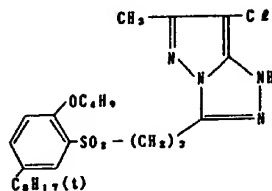
第1表

試料	サンプル	添加物	添加量(%) (対原紙)	紫外光退色試験		備考
				初濃度D ₄₀₀ -1.5の 色濃度(%)	Y-スライスの 未退色部のD ₄₀₀	
A ₁	M-D	-	-	40	0.29	比較例
A ₂	"	比較化合物(a)	60	42	0.33	本発明
A ₃	"	比較化合物(b)	"	39	0.34	比較例
A ₄	"	比較化合物(c)	"	38	0.30	本発明
A ₅	"	比較化合物(d)	"	39	0.37	比較例
A ₆	"	比較化合物(e)	"	37	0.39	本発明
A ₇	"	1-2	40	68	0.21	比較例
A ₈	"	1-7	"	70	0.20	本発明
A ₉	"	1-37	60	73	0.21	比較例
A ₁₀	"	1-44	"	71	0.22	本発明
A ₁₁	"	1-47	"	72	0.21	比較例
A ₁₂	M-1	-	-	42	0.11	本発明
A ₁₃	"	比較化合物(a)	60	51	0.11	比較例
A ₁₄	"	比較化合物(b)	"	50	0.12	本発明
A ₁₅	"	比較化合物(c)	"	45	0.11	比較例
A ₁₆	"	比較化合物(d)	"	44	0.12	本発明
A ₁₇	"	比較化合物(e)	"	47	0.11	比較例
A ₁₈	"	1-1	40	87	0.09	本発明
A ₁₉	"	1-30	"	82	0.10	比較例
A ₂₀	"	1-41	60	84	0.08	本発明
A ₂₁	"	1-50	"	80	0.09	比較例
A ₂₂	M-5	-	-	43	0.12	本発明
A ₂₃	"	1-5	40	89	0.09	比較例
A ₂₄	"	1-33	60	82	0.10	本発明
A ₂₅	M-8	-	-	46	0.11	比較例
A ₂₆	"	1-14	40	85	0.10	本発明
A ₂₇	"	1-39	60	83	0.10	比較例
A ₂₈	M-16	-	-	40	0.12	本発明
A ₂₉	"	1-25	60	77	0.09	比較例
A ₃₀	"	1-38	"	74	0.10	本発明
A ₃₁	"	1-53	"	75	0.10	比較例

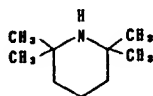
(M-0)



(M-16)



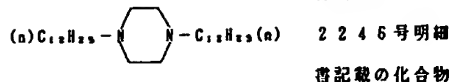
比較化合物(a)



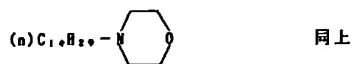
英国特許第1,326,889号明細書記載の化合物

比較化合物(b)

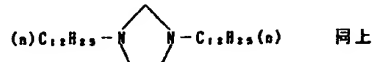
特開昭61-7



比較化合物(c)

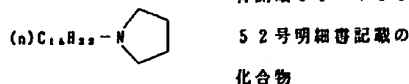


比較化合物(d)



比較化合物(e)

特開昭61-731



第1表から明らかなように本発明の化合物は類似の公知退色防止剤と比較し、マゼンタ色画像の光堅牢性改良効果が著しく優れ、しかもイエローステイン防止にも有効であることがわかる。

実施例2

イエローカブラー(Y-35)10.7gにジブチ

ルフタレート8.6ml、酢酸エチル25mlを加えて加熱溶解し、この溶液をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1g、ゼラチン10gを含む水溶液100gに添加し、機械的な攪拌を与えて微細な乳分散物を得た。

この乳分散物の全量を塩化銀乳剤100g(Br80モル%、Ag6.5gを含む)に添加し、硬膜剤として2%の2,4-ジヒドロキシ-6-クロロ-S-トリアジンナトリウム塩10mlを塗布直前に加え、塗布量が350mg/cm²になるように両面がポリエチレンでラミネートされた紙支持体上に塗布し、この塗布層の上層にゼラチン層を設けて試料を作成した。これを試料8とする。

同様の方法で上記乳分散物を作る際に、第2表に示す組合せの試料をそれぞれ作成した。

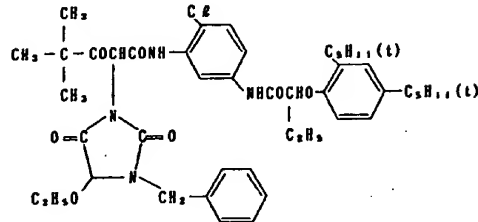
これらの試料を実施例1に記載の露光・処理を行い、色画像を得た。次いで、60℃、70%RHの強制条件下に試料を放置し、3ヵ月経時した後、色像の濃度(D₀=1.5)変化を測定した。結果を第2表に示す。

試料	比較化合物(a) 比較化合物(b) 比較化合物(c) 比較化合物(d) 比較化合物(e)	添加量 (mg/cm ²)	露光後 色像濃度 (%)	露光後 色像濃度 (%)	露光後 色像濃度 (%)
B ₁	比較化合物(a)	20	87	89	88
B ₂	比較化合物(b)	20	87	88	87
B ₃	比較化合物(c)	20	96	92	92
B ₄	比較化合物(d)	40	97	92	92
B ₅	比較化合物(e)	20	85	96	97
B ₆	比較化合物(a)	20	85	96	97
B ₇	比較化合物(b)	20	85	96	97
B ₈	比較化合物(c)	20	85	96	97
B ₉	比較化合物(d)	20	85	96	97
B ₁₀	比較化合物(e)	20	85	96	97
B ₁₁	比較化合物(a)	20	85	96	97

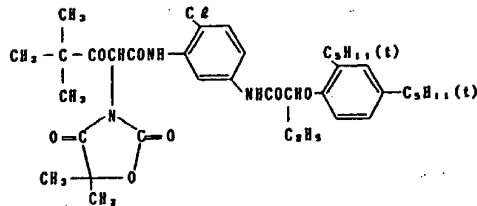
第2表

第2表の結果から明らかなように、本発明の化合物は公知の類似化合物と比較し、イエロー色素の湿熱堅牢性の改良効果に優れている。

(Y-1)



(Y-2)



高温下に7日間放置し熱による色像の劣化程度を測定した。その結果を第3表に示す。

備考	試料	カプラー	本発明の化合物 (1-7)の有無	色素残存率 (%)	熱退色テスト (% D ₅₀ = 1.5)	備考
比較例	C-1	1	無	60	60	劣化
比較例	C-2	2	有	86	86	劣化
比較例	C-3	3	有	75	75	劣化
比較例	C-4	4	有	88	88	劣化
比較例	C-5	5	有	67	67	劣化
比較例	C-6	6	有	85	85	劣化
比較例	C-7	7	有	90	90	劣化
比較例	C-8	8	有	95	95	劣化
比較例	C-9	9	有	89	89	劣化
比較例	C-10	10	有	96	96	劣化
比較例	C-11	11	有	92	92	劣化
比較例	C-12	12	有	98	98	劣化

第3表

実施例3

シアノカプラー (C-1) 13.0g にジブチルフラレート 10.4ml、酢酸エチル 30ml を加えて溶解させ、この溶液をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1g、ゼラチン 10g を含むゼラチン溶液 100g に添加して微細な乳化分散物を得た。

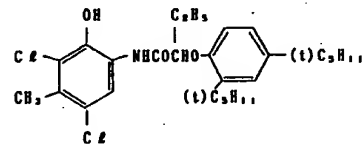
この乳化分散物の全量を塩化銀乳剤 (Br 50 モル%, Ag 6.5g を含有) 100g に添加し、塗布直前に硬膜剤として 2% の 2, 4-ジヒドロキシ-6-クロロ-S-トリアジンナトリウム塩 10ml を加え、塗布量が 250mg/cm² になるように、両面がポリエチレンでラミネートされた紙支持体上に塗布し、この塗布層の上層にゼラチン層を設けて試料を作成した。これを試料 C とする。

同様の方法で上記乳化分散物を作る際に、第3表に示すように本発明の化合物 (1-7) をカプラーに対し 20 モル% 添加した組合せの試料を作成した。

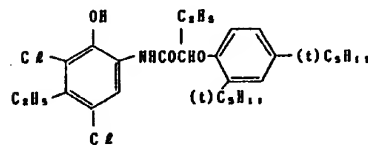
これらの試料を実施例 1 に記載の露光・処理を行ない、色画像を得た。これら試料を 100℃ の

第3表より、本発明の化合物はシアノ色素の熱堅牢性の改良効果に優れていることがわかる。

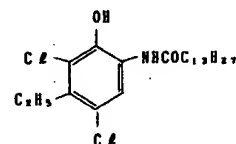
(C-1)



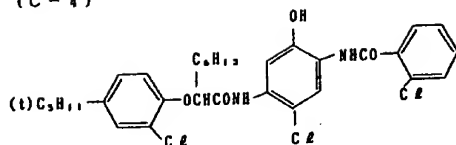
(C-2)



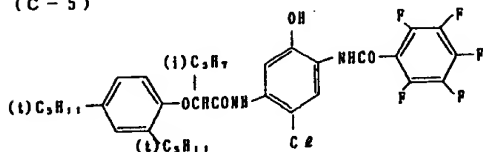
(C-3)



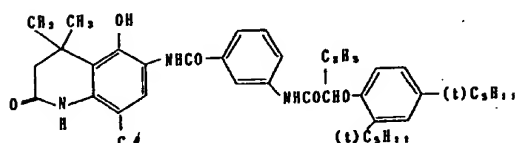
(C-4)



(C-5)



(C-6)



実施例 4

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に、以下に示す層構成の多層印西紙Dを作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

(第一層塗布液調製)

イエローカブラー (Y-36) および (Y-35) 各々10.2g、9.1gおよび色像安定剤 (Cpd-2) 2.1gに酢酸エチル27.2ccおよび高沸点溶媒 (S-9/S-16=1/1) 15ccを加え溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8ccを含む10%ゼラチン水溶液185ccに乳化分散させた。この乳化分散物と乳剤EM1及びEM2とを混合溶解し、以下の組成になるようゼラチン濃度を調節し第一層塗布液を調製した。第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては1-オキシ-3,5-ジクロロ-σ-トリアジンナトリウム塩を用いた。

また、増粘剤としては (Cpd-1) を用いた。

(層構成)

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレンラミネート紙

(第一層側のポリエチレンに白色顔料 (TiO₂) と青味染料を含む。)

第一層 (青感層)

増感色素 (ExS-1) で分光増感された単分散塩臭化銀乳

剤 (EM1) 0.13

増感色素 (ExS-1) で分光増感された単分散塩臭化銀乳

剤 (EM2) 0.13

ゼラチン 1.86

イエローカブラー (Y-1) 0.44

イエローカブラー (Y-2) 0.39

色像安定剤 (Cpd-2) 0.08

溶媒 (S-1) 0.35

溶媒 (S-2) 0.35

混色防止剤 (Cpd-18) 0.01

第二層 (混色防止層)

ゼラチン 0.99

混色防止剤 (Cpd-3) 0.08

第三層 (緑感層)

増感色素 (ExS-2, 3)

で分光増感された単分散塩

臭化銀乳剤 (EM3) 0.05

増感色素 (ExS-2, 3)

で分光増感された単分散塩

臭化銀乳剤 (EM4) 0.11

ゼラチン 1.80

マゼンタカブラー (第4表) 0.39

色像安定剤 (Cpd-4) 0.20

色像安定剤 (Cpd-5) 0.02

色像安定剤 (Cpd-6) 0.03

溶媒 (S-2) 0.12

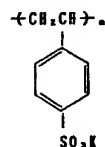
溶媒 (S-3) 0.25

第四層 (紫外線吸収層)

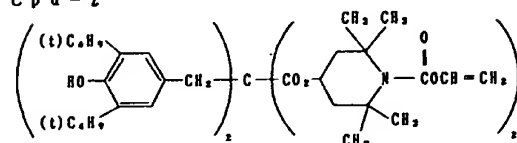
ゼラチン	1.60	溶媒(S-1)	0.10
紫外線吸収剤(Cpd-7/ Cpd-9/Cpd-16 =3/2/6:重量比)	0.70	溶媒(S-2)	0.10
混色防止剤(Cpd-11)	0.05	溶媒(S-4)	0.10
溶媒(S-5)	0.27	第六層(紫外線吸収層)	
第五層(赤感層)		ゼラチン	0.54
増感色素(ExS-4.5) で分光増感された単分散塩 臭化銀乳剤(BM5)	0.07	紫外線吸収剤(Cpd-7/ Cpd-8/Cpd-9 =1/5/3:重量比)	0.21
増感色素(ExS-4.5) で分光増感された単分散塩 臭化銀乳剤(BM6)	0.16	溶媒(S-5)	0.08
ゼラチン	0.92	第七層(保護層)	
シアンカブラー(C-2)	0.32	ゼラチン	1.33
色像安定剤(Cpd-8/ Cpd-9/Cpd-10 =3/4/2:重量比)	0.17	ポリビニルアルコールの阿克 リル変性共重合体(変性度 17%)	0.17
混色防止剤(Cpd-18)	0.02	流動パラフィン	0.03
混色防止剤(Cpd-3)	0.02	また、この時、イラジエーション防止用染料と しては、(Cpd-12、Cpd-13)を用い た。	
		更に各層には、乳化分散剤、塗布助剤として、 アルカノールXC(Dupont社)、アルキルベンゼ	

ンスルホン酸ナトリウム、コハク酸エステル及び
Magesacx P-120(大日本インキ社製)を用い
た。ハロゲン化銀の安定化剤として、(Cpd-
14、15、17)を用いた。

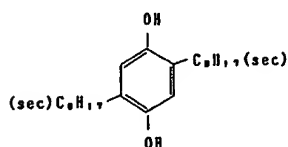
Cpd-1



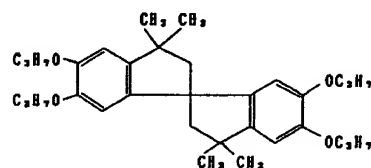
Cpd-2



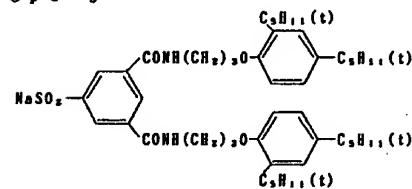
Cpd-3



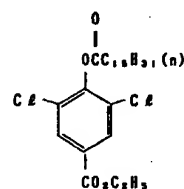
Cpd-4



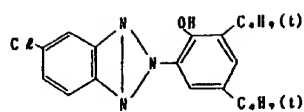
Cpd-5



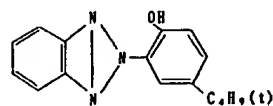
Cpd-6



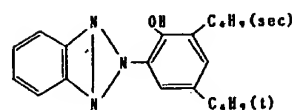
C p d - 7



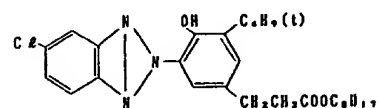
C p d - 8



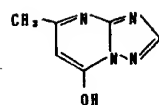
C p d - 9



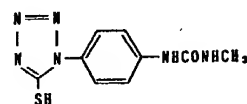
C p d - 10



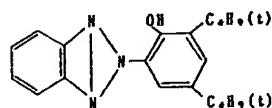
C p d - 14



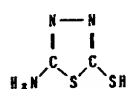
C p d - 15



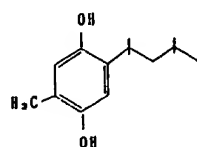
C p d - 16



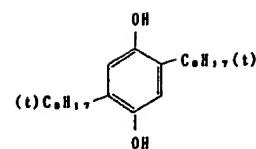
C p d - 17



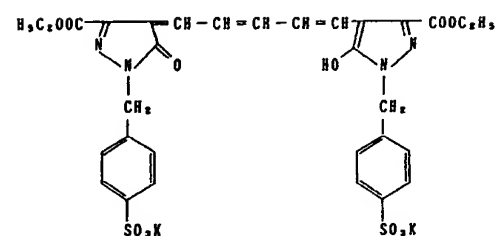
C p d - 18



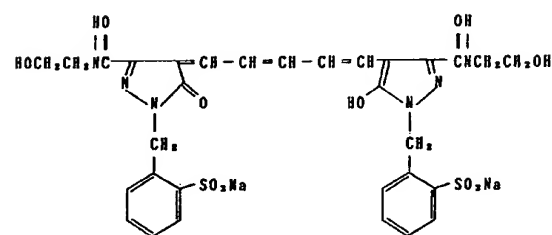
C p d - 11



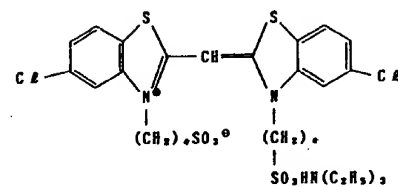
C p d - 12



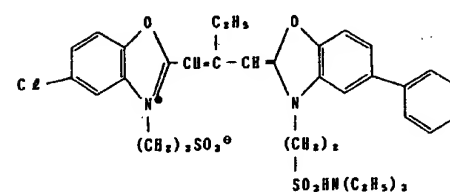
C p d - 13



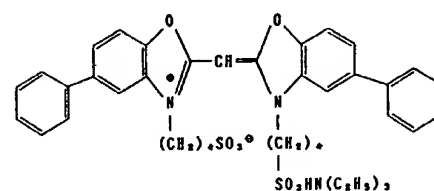
B x S - 1



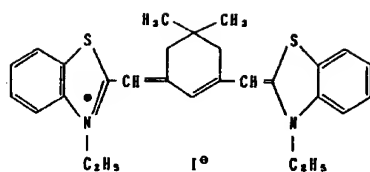
B x S - 2



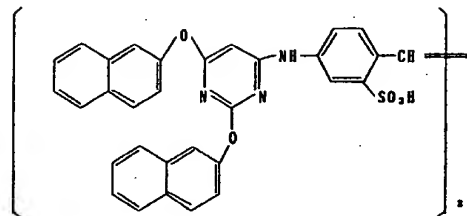
B x S - 3



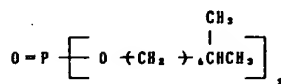
Ex S-4



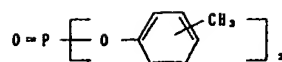
Ex S-5



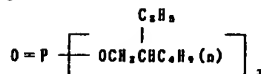
S-1



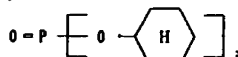
S-2



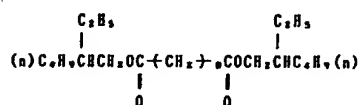
S-3



S-4



S-5



乳剤名	形状	平均粒子径 ^{*1} (μ)	Br含量 (mol%)	変動係数 ^{*2}
EM1	立方体	1.0	80	0.08
EM2	立方体	0.75	80	0.07
EM3	立方体	0.5	83	0.09
EM4	立方体	0.4	83	0.10
EM5	立方体	0.5	73	0.09
EM6	立方体	0.4	73	0.10

*1: この場合、稜長を、投影面積にもとづく平均で表わす。

*2: 統計学上の標準偏差 (s) と平均粒子径 (d̄) との比 (s/d̄) で表わす。

次に、第3層 (緑感層) のマゼンタカプラーおよび本発明の化合物を第4表のように組合せた以外はDと同様の多層印画紙を作成した。

上記感光材料を光学くさびを通して露光後、次の工程で処理した。

処理工程	温度	時間
カラー現像	38℃	1分40秒
漂白定着	30~34℃	1分00秒

リンス①	30~34℃	20秒
リンス②	30~34℃	20秒
リンス③	30~34℃	20秒
乾燥	70~80℃	50秒

(リンス③→①への3タンク向流方式とした。)

各処理塩の組成は以下の通りである。

カラー現像液

水	800 ml
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0 g
1-ヒドロキシエチリデン-	
1,1-ジホスホン酸	
(60%)	2.0 g
ニトリロ三酢酸	2.0 g
ベンジルアルコール	16 ml
ジエチレングリコール	10 ml
亜硫酸ナトリウム	2.0 g
臭化カリウム	0.5 g
炭酸カリウム	30 g
N-エチル-N-(β-メタ ンスルホンアミドエチル)	

-3-メチル-4-アミノ	
アニリン硫酸塩	5.5g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.0g
蛍光増白剤 (WHITEX4B、住友化学製)	1.5g
水を加えて	1000ml
pH (25℃)	10.25

漂白定着液

水	400ml
チオ硫酸アンモニウム (70%)	200ml
亜硫酸ナトリウム	20g
エチレンジアミン四酢酸鉄 (Ⅲ) アンモニウム	60g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	10g
水を加えて	1000ml
pH (25℃)	7.00

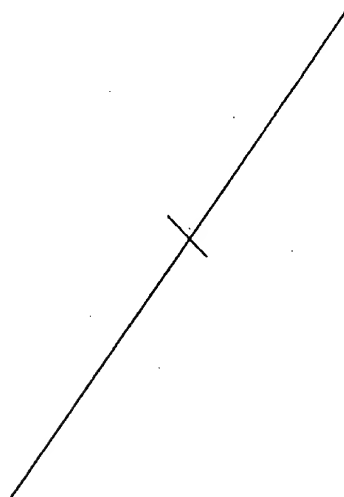
リンス液

ベンゾトリアゾール	1.0g
エチレンジアミン-N, N,	

N', N'-テトラメチレ

ンホスホン酸	0.3g
水を加えて	1000ml
pH (25℃)	7.50

現像済みの各試料をキセノン退色試験器 (約10万ルクス) で8日間光を照射した時のマゼンタ色素の濃度低下率を第4表に示す。



備考	比較例 出 発 本	比較例 出 発 本
色素残存率 (%) 色相強度 (D ₅₀ 1.0)	79 87 86 88 87 86 75 89 90 88 87 89	
添加量 (g/g 試料)	1 20 、 、 、 40 、 1 20 、 40 、 、	
本発明の化合物	1 1 8 12 28 34 47 1 5 14 24 39 48	
マゼンタカブラー	M-5 、 、 、 、 、 、 M-7 、 、 、 、 、 、	
試料	D-1 D-2 D-3 D-4 D-5 D-6 D-7 D-8 D-9 D-10 D-11 D-12	

第4表

第4表より本発明の化合物は全重層塗布試料においても著しい光堅牢性改良効果を示していることがわかる。

(発明の効果)

本発明によると、得られるカラー画像が長期間光や湿熱にさらされても変色せず、白地の黄色汚染が著しく抑えられる。

また本発明の退色防止剤を用いると、色相の変化やカブリ、発色不良およびその他の写真特性に変化を生じさせないで、色像の退色や変色を防止できる。

特許出願人 富士フイルム株式会社

手続補正書

昭和63年2月19日

特許庁長官 殿

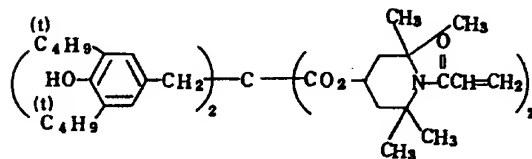
1. 事件の表示 昭和62年特願第212260号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称(520)富士写真フイルム株式会社
 代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 富士写真フイルム株式会社 東京本社
 電話 (406) 2537

- 3) 第68頁を別紙2の如く補正する。
- 4) 第79頁のC p d-2の化学構造式を



と補正する。

4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄、「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙1の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

- 1) 第7頁3行目の

「表わす。」の後に

「ただし、Bによつてピラゾール環を形成し、かつこのピラゾール環の4, 5位のいずれもが置換基を有する時、4, 5位の置換基のいずれもが酸素原子で結合する基、硫素原子で結合する基から選ばれた基であることはない。」

を挿入する。

- 2) 第42頁下から2行目の

「特開」を

「特願」

と補正する。

別紙1

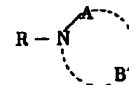
明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に親油性カプラーを含有する親油性微粒子を分散したハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー感光材料において、前記親油性微粒子中に下記一般式(1)で表わされる親油性退色防止剤の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)



式中、Rは脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基または水素原子を表わす。A

は—N—または—N—を表わす。ここでR' は水

炭原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基またはカルバモイル基を炭わし、R' と R または R' と B 部分とが互いに結合して5〜7員環を形成してもよい。B は -A-N- と連結して5〜7員環を形成するのに必要な非金属原子群を炭わす。ただし、B によつてピラゾール環を形成し、かつこのピラゾール環の4, 5 位のいずれもが置換基を有する時、4, 5 位の置換基のいずれもが酸素原子で結合する基、窒素原子で結合する基から選ばれた基であることはない。

別紙 2

第 2 表

試料	カプラー	添 加 物	添 加 量 (モル%対カプラー)	湿熱退色テスト 色素残存率(%) Do=1.5	備考
B	Y-1	—	—	87	比較例
B ₁	・	比較化合物(a)	20	89	・
B ₂	・	比較化合物(b)	・	88	・
B ₃	・	比較化合物(c)	・	87	・
B ₄	・	I-1	・	96	本発明
B ₅	・	I-26	40	92	・
B ₆	・	I-31	・	97	・
B ₇	・	I-49	・	92	・
B ₈	Y-2	—	20	85	比較例
B ₉	・	I-2	・	96	本発明
B ₁₀	・	I-19	40	97	・
B ₁₁	・	I-45	・	92	・

手続補正書

昭和63年11月25日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和62年特願第212260号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520)富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537方式
審査

2) 第8頁4行目の

「クマニル」を

「クロマニル」

と補正する。

3) 第8頁7行目の

「RおよびR'は」を

「R, R'またはB環上の置換基で」

と補正する。

4) 第66頁末行目の

「Y-35」を

「Y-1」

と補正する。

以 上

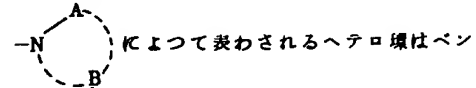
4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」
の欄と「発明の詳細な説明」
の欄

5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙
の通り補正する。明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

1) 第7頁3行目の

「表わす。」の後に

「ただし、Bによつてピラゾール環を形成し、か
つこのピラゾール環の4, 5位のいずれもが置
換基を有する時、4, 5位の置換基のいずれも
が酸素原子で結合する基、窒素原子で結合する
基から選ばれた基であることはない。また

ゾトリアゾール環ではない。」

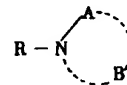
を挿入する。

別紙

特許請求の範囲


支持体上に親油性カプラーを含有する親油性微
粒子を分散したハロゲン化銀乳剤層を少なくとも
一層有するハロゲン化銀カラー感光材料において、
前記親油性微粒子中に下記一般式(1)で表わさ
れる親油性遮色防止剤の少なくとも一種を含有す
ることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光
材料。

一般式(1)

式中、Rは脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、
アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル
基、カルバモイル基または水素原子を表わす。A
$$\begin{array}{c} R' \\ | \\ -N- \end{array}$$

は-N=または-N-を表わす。ここでR'は水
素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシ
ル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基ま
たはカルバモイル基を表わし、R'とRまたはR'

とB部分とが互いに結合して5〜7員環を形成してもよい。Bは-A-N-と連結して5〜7員環を形成するのに必要な非金属原子群を要する。ただし、Bによつてピラゾール環を形成し、かつこのピラゾール環の4, 5位のいずれもが置換基を有する時、4, 5位の置換基のいずれもが酸素原子で結合する基、窒素原子で結合する基から選ば

れた基であることはない。また-N  によつ

て要されるヘテロ環はベンゾトリアゾール環ではない。

WEST

Generate Collection

Print

Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.

☐ 1. Document ID: JP 01055557 A

L14: Entry 1 of 1

File: JPAB

Mar 2, 1989

PUB-NO: JP401055557A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01055557 A

TITLE: SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

PUBN-DATE: March 2, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MIZUKAWA, HIROKISETO, NOBUO

KAWAGISHI, TOSHIO

MORIGAKI, MASAKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI PHOTO FILM CO LTD

APPL-NO: JP62212260

APPL-DATE: August 26, 1987

US-CL-CURRENT: 430/504

INT-CL (IPC): G03C 7/26; G03C 1/06; G03C 7/32

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent the discoloration of a color image and the yellow stain of a white group by incorporating a specified lipophilic fading inhibitor in a fine particle contg. a lipophilic coupler.

CONSTITUTION: The titled material comprises one or more layers of silver halide emulsion layers dispersed a lipophilic fine particle contg. the lipophilic coupler therein, and said fine particle contains one or more kinds of the lipophilic fading inhibitors shown by formula I wherein R is an aliphatic or an aromatic group, etc., A is -N= or -N(-R')- group, etc., R' is hydrogen atom or an aliphatic group, etc., B is a nonmetal atomic group capable of forming a 5∼7' members ring by linking with -A-N= group. The fading inhibitor shown by the formula is exemplified by a compd. shown by formula II. And, the compd. shown by the formula can be used by combining with a yellow, a magenta or a cyan coupler.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw Desc	Clip Img	Image							

KUMC